This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikati n 6:

B32B 27/12, 5/26, A63B 41/08, A43B 23/02, D06N 3/00

(11) Internationale Veröff ntlichungsnummer:

WO 96/27497

A1

(43) Internati nales Veröffentlichungsdatum:

12. September 1996 (12.09.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/00958

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. März 1996 (07.03.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 08 158.7

8. März 1995 (08.03.95)

DE

(71)(72) Anmelder und Erfinder: NABINGER, Udo [DE/DE]; Dürkheimer Strasse 24, D-67468 Frankenstein (DE).

(74) Anwalt: FISCHER, Wolf-Dieter, Kurfürstenstrasse 32, D-67061 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CZ, EE, FI, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: USE OF A COMPOSITE FOR PRODUCING SPORTS BALLS OR AS SHOE UPPER MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINES VERBUNDSTOFFES ZUR HERSTELLUNG VON SPORTBÄLLEN ODER ALS SCHUHOBERMATERIAL

(57) Abstract

The present invention concerns a composite for producing sports balls and shoe upper material from a multilayer composite, the outermost layer being an abrasion proof plastics layer which is connected to a second layer of a spun fibre non-woven fabric which has uniform expansion and resistance to tearing in all directions and is optionally connected to an innermost layer of a staple fibre non-woven material.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Verbundstoff zur Herstellung von Sportbällen und Schuhobermaterial aus einem mehrlagigen Verbundstoff, wobei die äußerste Schicht eine abriebfeste Kunststoffschicht ist, welche mit einer nach allen Richtungen eine gleichmäßige Dehnung und Reißfestigkeit aufweisenden zweiten Schicht aus einem Spinnfaservlies verbunden ist, die ggfs. mit einer innersten Schicht aus einem Stapelfaservliesmaterial verbunden ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AM | Armenien | GB | Vereinigtes Königreich | MX | Mexiko |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|------|--------------------------------|
| AT | Osterreich | GE | Georgien | NE | Niger |
| AU | Australien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BB | Barbados | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BE | Belgien | HU | Ungam | NZ | Neuseeland |
| BF | Burkina Faso | 1E | Irland | PL. | Polen |
| BG | Bulgarien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BJ | Benin | JP | Japan | RO | Rumānien |
| BR | Brasilien | KE | Kenya | RU ' | Russische Föderation |
| BY | Belarus | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | - SG | Singapur |
| CG | Kongo | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CH | Schweiz | u | Liechtenstein | SK | Slowakei |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LR | Liberia | SZ | Swasiland |
| CN | China | LK | Litauen | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tachechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DE | Dânemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| | | MG | Madagaskar | UG | Uganda |
| EE | Estland | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| ES | Spanien | MN | Mongolei | UZ | Usbekistan |
| FI | Finnland | MR | Mauretanien | VN | Vietnam |
| FR | Frankreich | MK | Malawi | ••• | |
| | | | | | |

WO 96/27497 PCT/EP96/00958

Verwendung eines Verbundstoffes zur Herstellung von Sportbällen oder als Schuhobermaterial

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Verbundstoffes zur Herstellung von Sportbällen oder Schuhobermaterial, der aus mehreren Lagen besteht, wobei als äußerste Schicht eine abriebfeste Kunststoffschicht und als innere Schicht eine Schicht aus Spinnfaservlies vorgesehen ist.

Die Verwendung von Verbundstoffen für die Herstellung von Sportbällen ist bekannt, wobei als äußerste Schicht eine abriebfeste Kunststoffbeschichtung und als innere Schicht eine elastische Kunststoffschicht, eine Gewebeschicht oder eine Filz- bzw. Vliesschicht vorgesehen ist, wobei gegebenenfalls auch mehrere solcher Schichten vorgesehen sein können (vgl. DE 27 23 625-C2, DE-U-18 72 725, DE 24 56 071-A1, DE-U-75 02 670, EP-03 05 595-A1, DE-U-82 07 404.6, DE-29 50 620-A1). Das wesentliche Problem bei Verwendung derartiger Materialien für solche Sportbälle besteht insbesondere darin, daß bei starkem Innendruck durch die mit Preßluft aufgeblasene innere Gummiblase die Formstabilität der Hülle nicht erreicht wird, ein derartiger Ball ohne spezielle Lamination auf der innersten Schicht keine perfekte gleichmäßige Rundung aufweist, oder ein auf Präzision gearbeiteter Ball mit der Zeit instabil wird und seine Rundung verliert. Der Grund liegt in einer unzureichenden Zugstabilität der inneren Schicht bzw. Schichten insbesondere bei Verwendung von Vliesen und Filzen und/oder in einer Richtungsabhängigkeit der Dehnung bei Verwendung von Gewebeunterlagen.

Es war dah r bisher erforderlich, bei solchen Hüllen mehrlagige Gewebe aus Baumwolle, Viskos, Polyamid oder Polyester zwischenzulegen, wobei die Einzelgewebe aufwendig im 45° Winkel gegeneinander verlegt wurden, um die multidirektionale Stabilität zu bewirken; oder eine spezielle Atlasbindung des Gewebes vorzusehen, um die Gewebe in sich zu verfestigen.

Eine ideale isotrope Dehnung der Stütz- und Verfestigungsschichten läßt sich aber auch auf diese Weise nicht erreichen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Verbundstoff vorzuschlagen, mit dem derartige Sportbälle, die aus mehreren Stücken zusammengenäht oder verschweißt sind und eine innere Gummiblase umfassen, bei dem vorgesehenen Innendruck der Gummiblase eine genaue kugelförmige Rundung erreichen und bei starker Beanspruchung nicht instabil werden und dabei eine dauerhafte weiche Sprungelastizität aufweisen.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung durch die Merkmale des Hauptanspruches gelöst und durch die der Unteransprüche gefördert.

Als äußere Schicht wird ein abriebfester Kunststoff, wie Polyurethan, Siliconkautschuk, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylat oder auch eine Gummi-Latex-Schicht verwendet. Dadurch, daß mit der äußersten, das Aussehen, die Festigkeit und Elastizität bewirkenden Kunststoffschicht eine nach allen Richtungen eine gleichmäßige Dehnung und Reißfestigkeit aufweisende zweite Schicht aus Spinnfaservlies verbunden ist, wird eine Gleichmäßigkeit des Verbundes bewirkt.

WO 96/27497 PCT/EP96/00958

3

Durch die nach allen Richtungen gleichmäßig geringe Dehnung und hohe Reißfestigkeit des Spinnfaservlieses der zweiten Schicht, kann sich das elastische Material der äußeren Schicht, bedingt durch den Innen-Pressdruck der aufgepumpten Bälle, kontrolliert und absolut gleichmäßig dehnen. Die Rundung und Präzision der Bälle wird durch dieses Korsett absolut formstabil gehalten und das Material der äußeren Schicht hat keine Möglichkeit sich ungleichmäßig auszudehnen oder zu verziehen. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von solchen Materialien liegt in der leichten Verarbeitung, da das Material kantensauber geschnitten und vernäht werden kann.

Spinnfaservliese sind seit längerer Zeit bekannt und werden im Fahrzeugbau, zur Teppichherstellung, im Hoch-mund Tiefbau, für Dachbahnen, in der Filtertechnik, Elektronikindustrie, Tapetenherstellung, Gartenbau und wirtschaft eingesetzt. Ihre hohe Reiß- und Stoßfestigkeit, Dimensionsstabilität bzw. Temperaturbeständigkeit, Durchlässigkeit, Beständigkeit und thermische Verformbarkeit machen sie für all diese Anwendungen geeignet. Solche Vliese werden hergestellt, indem man faserbildende Kunststoffe, beispielsweise Polyamid, Polyester, Polyolefine, PVC oder Polystyrol verspinnt und die dünnen Fäden endlos in Wirrlage ablegt und zu Schichten verfestigt, indem man entweder unter Druck und Wärme eine Verschweißung der Kreuzungspunkte der Filamente oder durch Aufsprühen einer Bindemittellösung eine Verklebung derselben herbeiführt (vgl. DE 13 03 891-B1).

1.7

, A

2

Vorzugsweise ist eine innere oder dritte Schicht aus einem geeigneten Stapelfaservliesstoff vorgesehen, die einen Druckausgleich zwischen der inneren preßluftgefüllten Gummiblase und der äußeren Hülle bewirkt und eine gewisse Dämpfung der Elastizität erreicht, so daß die Hülle in ihr m Verhalten einer Lederhülle entspricht.

Die Erfindung bringt den wesentlichen Vorteil, daß ein mit solchem Material hergestellter Sportball eine optimale Rundung bei stärkster Beanspruchung erreicht. Stabilitätserhöhend wirkt sich dabei aus, daß die äußere Beschichtung in plastischer Form direkt auf der zweiten Schicht aus Spinnfasermaterial aufgetragen ist und damit eine innige Verbindung zwischen den beiden Schichten erzielbar ist. Zusätzlich wird erreicht, daß Bälle, welche in diesem Aufbau gefertigt werden, mit höherem Druck aufgepumpt werden können, ohne dabei die Form und Präzision zu verlieren. Die Nahtstellen der Bälle halten überdurchschnittlich lange Zeit und reißen nicht aus, wenn man das Vlies stark genug auslegt. Die Bälle, welche mit diesem Aufbau gefertigt werden, halten auch bei Dauereinsatz die Formstabilität, denn durch völlig isotrope Dehnung des Vlieses haben die Bälle keine Möglichkeit, sich zu verziehen und unrund zu werden.

Als besonders wirkungsvoll bei der Optimierung des Sprungverhaltens bei Sportbällen und daher besonders bevorzugt, ist eine Vulkanisation bei den genannten Verbundstoffen beim Einsatz als Ballmaterial. Diese Erkenntnis beruht darauf, daß ein solcher Verbundstoff bei der Bindung z.B. auf Basis von Latex und Selbstvernetzer, sehr träge und steif ist. Es hat sich daher gezeigt, daß sich ein selbstvernetztes Vliesmaterial zum Einsatz als Qualitäts-Ballmaterial nicht eignet, da Sportbälle aus einem solchen Material gefertigt, kein Temperament aufweisen und ein sehr schlechtes Sprungverhalten besitzen, was in der Praxis beim Sport nicht akzeptiert wird. Der Grund für diesen negativen Sprung-Effekt besteht darin, daß bei ein m

selbstvernetzten Syst m die Fasern im Vlies mit Harzen unelastisch und steif verklebt werden.

Bei einer Vulkanisation hingegen besteht sogar die Möglichkeit, systematisch je nach Bedarf und Anforderung, unterschiedliche Elastizitäts-Werte und Härtegrade im Vliessubstrat zu erzielen. Bei der Vulkanisation entsteht der gegen Hitze und Kälte sehr widerstandsfähige Weichgummi. Der Latex wird bei 140° mit dem Vlies vulkanisiert, im Gegensatz zu einer Koagulation, welche auf einer Temperatur zwischen 37°-65° basiert.

Die Vulkanisations-Temperatur von 140° sollte nicht überschritten werden, da ansonsten die Qualität des vulkanisierten Substrates verloren geht, das Vlies wird dabei hart und spröde.

٠٠ ټ.

14

**

...

-14

Eine besonders bevorzugte Variante besteht darin, das Vliesmaterial in der Farbe weiß oder in hellen Farbtönen zu vulkanisieren.

Im Gegensatz zu einer Koagulation bleibt das vulkanisierte Vliessubstrat offenporig und die Hohlräume im Vlies werden nicht geleeartig ausgefüllt und verstopft.

Als weiterer Vorteil ist zu erwähnen, daß ein vulkanisiertes Vliessubstrat besser mit Latex gefüllt ist, als beispielswiese ein Vlies mit Selbstvernetzung. Der Latex setzt sich bei der Vulkanisation verstärkt an den Fasern und Faser-Kreuzungen an, dennoch bleibt das Substrat hervorragend offenporig und weist eine starke Atmungsaktivität auf.

WO 96/27497 PCT/EP96/00958

6

Bei dieser b vorzugt n Vulkanisation werden die aus Isopren bestehend n kettenförmigen Moleküle durch Schw felbrücken miteinander vernetzt. Ein solches vulkanisiertes Material weist eine besondere Elastizität, Viscosität und dabei erstklassige Reflexe auf, was sich ganz deutlich durch ein perfektes, erstklassiges Sprungverhalten von Sportbällen zeigt. Das besondere dabei ist, daß ein Spieler einen optimalen, weichen Ballkontakt halten kann, ohne daß der Ball dabei unkontrolliert wegspringt. Der Ball weist eine erstklassige Ballführung auf und bei Bedarf eine extrem schnelle Beschleunigung.

Weitere wichtige Vorteile bestehen darin, daß ein Ball aus vulkanisiertem Material bei unterschiedlichen hohen und tiefen Temperaturen seine ursprüngliche Elastizität beibehält und dies auch bei Einlagerung über Jahre hinweg ohne Verhärtung des Synthese-Obermaterials.

Ein weiterer ebenfalls sehr großer Vorteil besteht bei einem vulkanisierten Vliessubstrat darin, daß die sich in jedem Latex befindlichen Emulgatoren, welche den Latex beim Transport flüssig halten, beim Vulkanisations-Prozess, im Vlies mit eingeschlossen werden. Dabei können die Emulgatoren bei Dehnung und Stauchung im Vliessubstrat nicht mehr frei werden und in der Offenporigkeit es Vlieses kein Annetzen von Feuchtigkeit bewirken. Solch ein Emulgator wirkt wie eine Seife und bringt z.B. in einem selbstvernetzten Vliessubstrat bei der Hydrophobierung unlösbare Probleme mit sich. Durch diese Offenporigkeit des Substrates und der bei Einsatz in der Praxis üblichen Dehnungen und Stauchungen des Obermaterials bewirken diese Emulgatoren in Verbindung mit Feuchtigkeit einen ständigen Saugeffekt. Dabei verliren jegliche Hydrophobierungsmittel ihre Wirkung.

. ...

7

. . .

4

Im Versuch hat es sich gez igt, daß das absolut gleiche Vliessubsrat, jedoch einmal selbstvernetzt und zum anderen vulkanisiert, beide ausgewaschen und mit der gleichen Art von Hydrophobierung ausgerüstet, sich von beiden Substraten das selbstvernetzte Material schnell mit Wasser vollsaugte. Hingegen das vulkanisierte Substrat zeigte keine Annetzung von Feuchtigkeit.

Aufgrund dieser vorgenannten positiven Eigenschaften einer Vulkanisation läßt sich ein solches Material auch als Schuhobermaterial einsetzen, weil dadurch eine dauerhafte Biege-, Reiß- und Stauchfestigkeit gewährleistet wird, verbunden mit einer hervorragenden Geschmeidigkeit und Elastizität, sowie bedingt durch die Offenporigkeit des Substrates verursachte erstklassige Atmungsaktivität.

Für ein solches Schuhobermaterial kann die abriebfeste Beschichtung entweder aus einem geschlossenen Film oder einem porösen und durchlässigen Film, überwiegend auf Basis von PU bestehen.

Des weiteren bietet ein solches vulkanisiertes Vliessubstrat die Möglichkeit, ohne Beschichtung auf der Oberseite, als Besatz-Material bei Schuhen mit Velour-Optik eingesetzt zu werden, da ein solches vulkanisiertes Substrat eine sehr hohe Abriebfestigkeit aufweist.

Als weiterer Anwendungs-Bereich kann ein solches Substrat, ebenfalls mit Velour-Optik, für sprunggedämpfte Hallenbälle in Anwendung kommen, wobei es sich bei Bedarf anbietet, das Spinnfaservlies auf der Rückseite zu kaschieren.

Als weitere Möglichkeit können die verschiedenen Vorschläge aus Vliesstoff auch alternativ mit PU-coaguliert oder mit Schaum, z.B. High-Solit PU-Schaum oder PVC-Schaum etc. ausgeschäumt oder mit Schaum beschichtet werd n, um eine perfekte isotrope Gleichmäßigkeit und elastische Festigkeit zu erzielen. Ebenso ist es vorgesehen, einen Spinnfaservliesstoff mit Schaum zu beschichten und diese Kombination als Subsrat zu verwenden oder dieses zusätzlich mit einer abriebfesten Beschichtung auszurüsten.

Als weitere Möglichkeit kann ein Vliesstoff Verwendung finden, welcher nach Art eines Spinnfaservlieses mit Endlosfasern gebildet wird und dann in einer höheren Grammage vernadelt und bei Bedarf gespalten wird, oder ein Spinnfaservlies, welches mit Gewebe oder Wirkware usw. kombiniert und dann mit PU coaguliert oder mit Latex vulkanisiert wird. Ein solches Substrat kann ebenfalls zusätzlich mit einer abriebfesten Beschichtung ausgerüstet werden.

Gleichzeitig bietet der Spinnfaservliesstoff die Möglichkeit, das bei Sportbällen benötigte Verstärkungs-Laminat
auf der Innenseite der Bälle, welches üblicherweise aus
Gewebe besteht, durch das Spinnfaservlies zu ersetzen oder
das Spinnfaservlies mit Gewebe oder Wirkware zu kombinieren.

Die hohe Verarbeitungs- und Vulkanisationstemperatur von 140° bewirkt bei der Vliesbindung auf Basis von Latex eine erstklassige Offenporigkeit des Vliessubstrates. Gleichzeitig bewirkt diese Arbeitstemperatur von 140° die effektivste Wirkung in Verbindung von Schwefel und Latex bei der Vliesbindung und gewährleistet dabei eine optimale, gleichmäßige Vernetzung mit dem Ergebnis einer erstklassigen Elastizität und Geschmeidigkeit des Vliessubstrates. Der eingesetzte Latex überzieht und ummantelt dabei nur die Fasern sowie die Faserkreuzungen im Vlies, ohne dabei

WO 96/27497 PCT/EP96/00958

9

das Substrat auszufüllen, zu verschließen oder zu verstopfen.

Ein weiterer sehr wichtiger Vorteil besteht darin, daß durch die Vulkanisation eine negative Nachhärtung des Substrates, bedingt durch den Schwefel, nicht erfolgt. Dies würde normalerweise geschehen z.B. bei weiteren Bearbeitungsvorgängen wie z.B. Kondensierung oder Heißbeschichtungen zwischen 140°-160°. Dabei würde ein solches Substrat nachhärten und die Eigenschaften würden sich durch Versprödung negativ verändern.

Besonders bevorzugt ist eine Vulkanisation des Vlieses in weißen und hellen Farbtönen, eine Stabilisierung des vulkanisierten Spinnfaservlieses mit Schwefel, sowie eine Hydrophobierung mit Fluorcarbon.

. 72.14

. 3

Die Erfindung wird in der nachfolgenden Beschreibung anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

In der Zeichnung ist der Aufbau des Verbundstoffes mit drei Schichten in einem Teilquerschnitt entsprechend den Konturen eines Sportballes dargestellt. Ausgehend von einer äußeren Schicht 1 aus einem hochabriebfesten Material, z.B. auf der Basis von Polyurethan ist eine zweite Schicht aus Spinnfaservlies 2 vorgesehen, die multidirektional eine gleichmäßige Dehnung und Reißfestigkeit besitzt. Dieses Vlies nimmt die von dem Innendruck der Gummiblase 4 erzeugte Druckspannung auf. Dadurch wird der Ball formstabil gehalten. Diese Eigenschaften eines Materials werden von den verschiedensten Vliesmaterialien erfüllt, wie beispielsweise Polyester, Viskosepolyester, Polyamid, Copolymere aus anderen Kunststoffen und derglei-

chen. Als Maß für die Reißfestigkeit kann von Größenordnungen von 10 bis 1000 N/5 cm ausg gangen werden. Besonders bevorzugt werden Spinnfaservliese, die durch Vulkanisieren mit Latex bei höheren Temperaturen verfestigt sind, wie sie vorstehend beschrieben wurden.

Dieses Spinnfaservlies wird ggfs. direkt auf eine innerste Schicht 3 aufgebracht, wobei diese Schicht aus weichen und unstabilen, d.h. nicht in sich verfestigten Stapelfaservliesstoffen besteht. Diese Schicht 3 hat die Aufgabe, die gewünschte Sprungdämpfung und das benötigte Gewicht des Balles zu erzeugen und auch die Spieleigenschaften für ein gutes Ballgefühl und eine gute Ballführung. Diese innerste Schicht 3 kann aus den verschiedensten kurzfaserigen Vliesmaterialien bestehen, wie beispielsweise aus Mikrofaservliesstoffen, coagulierten Vliesstoffen, porome-Polyestervliesstoffen, Polya-Vliesstoffen, rischen Lederfaserstoffen, Glasfamidvliesstoffen, Filzen, servliesstoffen, Synthesekeramikfaservlies, und dergleichen.

Durch diese Verbindung eines stabilen, multidirektional gleichmäßig dehnbaren Spinnfaservlieses mit dem nachgiebigen, aus kurzen Stapelfasern bestehenden Vlies ergibt sich das optimale Verhalten. Das Verbinden der Schichten 2 und 3 kann z.B. mit Hilfe eines Polyurethan-Klebers erfolgen oder bei Verwendung entsprechender Materialien auch durch Verschweißen bzw. Anwendung eines Gummiklebers und Vulkanisieren. Besonders bevorzugt ist ein Verbund der beiden Materialien mittels eines Schmelzklebers auf der Basis von Thermoplasten.

Es ist ferner bevorzugt, das Spinnfaservlies der Schicht 2 direkt als Träger zu benutzen, auf dem die Stapelfasern,

4

4

aus denen die Vliesschicht 3 in bekarmter Weise gebildet wird, abg lagert werden, um danach zu dem Vlies v rdichtet zu werden.

Zum Verbinden von Spinnfaservlies und kurzfaserigem Vlies wird vorzugsweise eine Emulsion aus einem Natur- oder Synthese-Kautschuk, welche ein Silicon- oder Fluorcarbon--Hydrophobierungsmittel und ggf. ein Urethan oder Acrylat als Haftvermittler enthält, benutzt. Dieser Kleber bewirkt beim Eintrocknen und Vulkanisieren, ggf. durch Selbstvernetzung, eine feste Bindung an den Faserkontaktstellen der Schichten, ohne jedoch die Porösität und Gasdurchlässigkeit wesentlich herabzusetzen. Durch die enthaltenen Hydrophobierungsmittel, die in den Kautschuk eingebunden werden, wird im gleichen Arbeitsgang das Vlies gegen Eindringen von flüssigem Wasser geschützt. Überraschenderweise läßt sich ein so vorbehandeltes Material trotz der Hydrophobierung noch mit der Polyurethanschicht 1 und ggf. mit unter das Vlies zu klebenden Verstärkungs- oder Beschwerungsgeweben oder -folien verkleben. Die Materialien besitzen eine gute Elastizität auch in der Kälte.

Bei der Herstellung der Verbundmaterialien hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zunächst die Spinnfaserschicht und die innere Vliesschicht miteinander zu verbinden und danach die äußere Kunststoffschicht entweder als härtbare Dispersion

wäßriger Polyurethane zweikomponentiger Polyurethane Polyurethan auf High-Solid Basis

oder als thermoplastisches Pulver oder als vorfabrizierte Folie aufzubringen und durch Einwirkung von Wärme, entwe-

der in einem Schm lzofen oder durch Infrarotstrahl r zu verfestigen. Der Kunststoff durchdringt auf diese Weise teilweise die folgende Schicht, wodurch eine besonders feste Verbindung erreicht wird. Entsprechende Techniken sind für die Herstellung anderer Verbundwerkstoffe bekannt. Weniger bevorzugt aber ebenfalls möglich, ist eine Verbindung über ein Bindemittel, beispielsweise einen Latex- oder Silicon-Kautschuk-Kleber.

Besonders bevorzugt ist es, das Spinnfaservlies auf der Oberseite mit einer dünnen (0,2-1mm) und auf der Unterseite mit einer dickeren (1-5mm) Schicht aus Stapelfaser zu versehen, welche bevorzugt durch Vernadeln miteinander verbunden sind, und diesen Schichtverbund mit der obigen Kautschuk / Hydrophobierungsemulsion zu tränken (20-40 Gew.-%), den Verbund im Ofen zu vulkanisieren, oberflächliche Rauhigkeiten abzuschleifen und erst danach mit der Schicht 1 zu verbinden. Die dünne, überwiegend wieder abgeschliffene Deckschicht ergibt so eine besonders glatte Unterlage für den Kunststoff, wird aber noch ausreichend durchsetzt, um die Haftung der Spinnfaserschicht zu ermöglichen.

Die äußere Schicht weist vorzugsweise eine lederähnliche Narbung ihrer Oberfläche auf, die in üblicher Weise bei der Herstellung mit einer entsprechend gemusterten Prägewalze eingeprägt oder über eine Releasepapierbeschichtung aufgebracht wird.

Da durch die Nähte der mit dem erfindungsgemäßen Verbundmaterial hergestellten Produkte und teilweise auch durch
Poren der Deckschicht, Wasser in das Innere eintreten
kann, welches sich kapillar in den Vliesschichten verteilt, hat es sich weiterhin als vorteilhaft erwies n,

4

11

7.0

,

durch eine Hydrophobierung dieser Materialien ein Eindringen von Wasser zu verhindern. Das Material wird dadurch 100% wasserdicht und nimmt auch bei Nässe nicht an Gewicht zu.

Als Hydrophobierungsmittel sind Lösungen oder Emulsionen von bekannten Produktgruppen, wie Aluminium- und Zirkonsalzen, höheren Fettsäuren, fettsäuremodifizierten Melaminen sowie bevorzugt von Siliconen, Fluorsiliconen und Fluorcarbonharzen geeignet. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die zuvorgenannten Komponenten mit Polyurethan-Dispersionen zu kombinieren oder eine Hydrophobierung ganz auf Dispersionsbasis durchzuführen. Überraschenderweise lassen sich so hydrophobierte Materialien noch mit Polymeren beschichten bzw. verkleben.

Die Hydrophobierungsmittel können entweder nach der Herstellung des Verbundwerkstoffes aufgebracht werden oder die Vliese vor der Laminierung mit dem äußeren Kunststoffbelag damit imprägniert werden. Eine vorherige Imprägnierung erweist sich als vorteilhaft, wenn das Hydrophobierungsmittel mit einem Lösungsmittel aufgebracht wird, in dem die äußere Hülle angelöst werden könnte. Eine nachträgliche Imprägnierung ist notwendig, wenn das Hydrophobierungsmittel die Haftung zwischen äußerer Kunststoffhülle, Spinnfaservlies und/oder Unterlegvlies beeinträchtigen würde. Geeignete Haftvermittler können für solche Fälle eingesetzt werden. Da die Hydrophobierungsmittel die Poren im Vlies nicht füllen, sondern nur die Fasern dünn überziehen, bleibt das Material luftig und atmungsaktiv.

Aus diesem Grund wird das Material vorzüglich als Schuhobermaterial eingesetzt. Da für Schuhobermaterial bzw. für spezielle Bälle diese extr m geringe isotrope Dehnung, bedingt durch das Spinnfaservlies, von Nacht il ist und man ggf. eine größ re Dehnung bevorzugt, muß das Material speziell zweischichtig aufgebaut werden. Dabei kann die Schicht aus Spinnfaservlies entfallen. Dies gilt auch für preiswerte Sportbälle, bei denen eine größere Dehnung und Toleranzen in Kauf genommen werden können. Der besondere Effekt und die sehr wirkungsvolle Eigenschaft eines solchen zweischichtigen Materials wird durch die Latex-Bindung des Substrates in Verbindung mit der Heiß-Vulkanisation und ggf. Hydrophobierung gewährleistet.

Bei einem Material mit einem solchen 2-schichtigen Aufbau (Stapelfaservlies und Beschichtung) ergibt sich die folgende Zugfestigkeit und Dehnung in Anlehnung an DIN 53328:

| | | | % De | hnung b | ei: | | | | |
|------------|---------|---------|------|---------|------|------|------|--|--|
| | N/20 mm | % Dehn. | 50N | 100N | 150N | 200N | 250N | | |
| | | | | | | | | | |
| Richtung a | 276 | 66 | 8,7 | 19,7 | 31,2 | 41,5 | 52,3 | | |
| Richtung b | 368 | 103 | 13,7 | 33,1 | 47,4 | 59,7 | 70,7 | | |
| diagonal | 332 | 95 | 11,8 | 27,9 | 41,8 | 53,8 | 65.0 | | |

Weiterhin sollen die erfindungsgemäßen Materialien in einem weiten Temperaturbereich einsetzbar sein, beispielsweise zwischen -10° und + 50° C. Um insbesondere bei tiefen Temperaturen ein Verspröden der Kunststoffe zu verhindern, kann es daher vorteilhaft sein, an sich bekannte Weichmacher (Phtalsäureester, Adipate etc.) zuzusetzen. Um eine Migration der meist öligen Weichmacher im Verbund zu inhibieren, ist es ferner möglich, diese mit dem Synthesematerial zu vernetzen oder anzukondensieren.

WO 96/27497 PCT/EP96/00958

15

Da für die verschied nen Arten von Sportbällen (Fußball, Handball, Volleyball etc.) eine unterschiedliche Größe, ein unterschiedliches Gewicht und ein unterschiedliches Sprungverhalten gefordert wird, ist es bei einem nicht speziell an den Verwendungszweck angepaßten Verbundstoff eventuell notwendig, durch Einfügen weiterer Vlies- oder Gewebeeinlagen zwischen Hülle und Gummiblase, diese Eigenschaften einzustellen.

16

Patentansprüche

- Verbundstoff zur Herstellung von Sportbällen oder Schuhobermaterial aus einem mehrlagigen Verbundstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die äußerste Schicht (1) eine abriebfeste Kunststoffschicht ist, welche mit einer nach allen Richtungen eine gleichmäßige Dehnung und Reißfestigkeit aufweisenden zweiten Schicht (2) aus Spinnfaservlies verbunden ist.
- Verbundstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht (2) eine Längs- und Querreißfestigkeit von 10 bis 1000 N/ 5 cm aufweist und aus Fasern von Polyester, Viskosepolyester, Polyamid oder Copolymeren aus anderen Kunststoffen besteht und vorzugsweise durch Heißvulkanisation mit Latex verfestigt ist.
- Verbundstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die äußerste Schicht (1) aus Polyurethan, Siliconkautschuk, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylat oder auch einer Gummi-Latex-Schicht besteht.
- 4) Verbundstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffschicht (1) auf die Schicht (2) als härtbare Dispersion oder thermoplastische Masse aufgebracht wird.
- 5) Verbundstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine innerste Schicht (3) aus einem Stapelfaservliesmaterial vorgesehen ist.

· ... £

1 145

- 6) Verbundstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennz ichnet, daß der Stapelfaservliesstoff der innersten Schicht (3) aus Mikrofaservliesstoffen, coagulierten Vliesstoffen, poromerischen Vliesstoffen, Polyestervliesstoffen, Polyamidvliesstoffen, Filzen, Lederfaserstoffen, Glasfaservliesstoffen, Synthesekeramikfaservlies und dergleichen besteht.
- 7) Verbundstoff gemäß einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (2) mit der
 innersten Schicht (3) durch einen Schmelzkleber auf
 Basis von Thermoplasten verbunden ist.
- 8) Verbundstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten (2) und gegebenenfalls (3) hydrophobiert sind.
- Verbundstoff gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydrophobierungsmittel Lösungen oder Emulsionen von bekannten Produktgruppen, wie Aluminium- und Zirkonsalzen, höheren Fettsäuren, fettsäuremodifizierten Melaminen sowie bevorzugt von Siliconen, Fluorsiliconen und Fluorcarbonharzen verwendet werden.
- 10) Verbundstoff gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Schicht (2) und Vlies (3) mit einem Gemisch aus Natur- oder Synthese-Kautschuk, Silicon- oder Fluorcarbon-Hydrophobierungsmitteln und ggf. Urethan- oder Acrylat-Haftvermittlern gebunden sind.
- 11) Verbundstoff gemäß einem der Ansprüche 1bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (2) noch mit

einer dünnen Schicht aus Stapelfaservlies abgedeckt ist.

- 12) Sportbälle bestehend aus miteinander zu einer Hülle vernähten Teilen aus einem Verbundstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 und einer aufblasbaren inneren Gummiblase (4).
- 13) Sportbälle gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Hülle und der Gummiblase weitere Folien, Vlies- oder Gewebeschichten angeordnet sind.

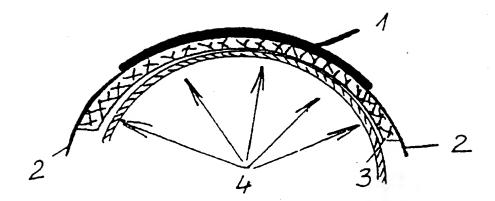


Fig. 1

Interns I Application No PCT/EP 96/00958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B32B27/12 B32B5/26

A63B41/08

A43B23/02

D06N3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B32B A63B A43B D06N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

| C. DOCUM | IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | |
|------------|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | DE,A,27 46 522 (HOECHST AG) 19 April 1979 see claims | 1,3,4 |
| Y | DE,A,43 39 677 (NABINGER UDO) 10 November 1994 see column 2, line 67 - column 3, line 4; claims | 1-13 |
| Y | DE,A,29 38 679 (UHL SPORTARTIKEL KARL) 9 April 1981 see claims 1-7; figure 3 | 1-13 |
| A | DE,A,33 13 681 (HORNSCHUCH AG K) 25 October 1984 see page 5, line 36 - page 6, line 13; claims 1,3,8,15; table | 1-3 |
| | -/ | |

| X Further documents are listed in the continuation of box C. | Patent family members are listed in annex. |
|---|---|
| *Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. 'E' earlier document but published on or after the international filing date. 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified). 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means. 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed. | 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. '&' document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
| 20 June 1996 | 0 4 -07- 1996 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk | Authorized officer |
| Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Pamies Olle, S |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat | Application No PCT/EP 96/00958

| | | PC1/EP 96/00958 |
|---|--|-----------------------|
| = | anon) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| | | |
| A | GB,A,2 065 554 (AKZO NV) 1 July 1981 see page 1, line 107 - line 118; claims; figure 1 see page 2, line 67 - line 70 see page 3, line 74 - line 119 & DE,A,29 50 620 () cited in the application | 1-5,12 |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 8750 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 87-349137 XP002006184 & DD,A,248 157 (VEB VOGTLAND KUNSTL:), 29 July 1987 see abstract | 1,3 |
| A | DE,A,31 11 340 (BENECKE GMBH J) 28 January 1982 see abstract see page 7, paragraph 2 | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| į | | |

()

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

....ormation on patent family members

Interna | Application No PCT/EP 96/00958

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|---------------------------|---|--|
| DE-A-2746522 | 19-04-79 | NONE | | |
| DE-A-4339677 | 10-11-94 | | 9306719 9425266 | 08-07-93 10-11-94 |
| DE-A-2938679 | 09-04-81 | NONE | , | |
| DE-A-3313681 | 25-10-84 | NONE | | |
| GB-A-2065554 | 01-07-81 | DE-A- | 2950620 2950669 2471858 886626 | 19-06-81 02-07-81 26-06-81 01-04-81 |
| DE-A-3111340 | 28-01-82 | DE-A- FR-A,B GB-A,B | 3011389 2478961 2074091 | 01-10-81 02-10-81 28-10-81 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat les Aktenzeichen PCT/EP 96/00958

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES 1PK 6 B32B27/12 B32B5/26 A63B41/08 A43B23/02 D06N3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B32B A63B A43B D06N IPK 6

Recherchierte aber nicht zum Mindestprufstoff gehörende Veroffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegniffe)

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | DE,A,27 46 522 (HOECHST AG) 19.April 1979 siehe Ansprüche | 1,3,4 |
| Y | DE,A,43 39 677 (NABINGER UDO) 10.November 1994 siehe Spalte 2, Zeile 67 - Spalte 3, Zeile 4; Ansprüche | 1-13 |
| Y | DE,A,29 38 679 (UHL SPORTARTIKEL KARL) 9.April 1981 siehe Ansprüche 1-7; Abbildung 3 | 1-13 |
| A | DE,A,33 13 681 (HORNSCHUCH AG K) 25.0ktober 1984 siehe Seite 5, Zeile 36 - Seite 6, Zeile 13; Ansprüche 1,3,8,15; Tabelle | 1-3 |

| X | Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen |
|---|---|
|---|---|

Х Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik desimert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhast erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beiegt werden y soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritatsdatum veröffentlicht worden ist
- Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritatsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit berühend betrachtet werden
- Veroffentlichung von besonderer Bedeutung, die beansprüchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelliegend ist
- .¥. Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

0 4 -07- 1996

20. Juni 1996

Bevolimachtigter Bediensteter

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Pamies Olle, S

1

Internat 'es Aktenzeichen
PCT/EP 96/00958

| | | PCI/EP 96 | 0/00958 |
|-------------|---|-----------|--------------------|
| C.(Fortsetz | mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategone* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme | nden Tale | Betr. Anspruch Nr. |
| A | GB,A,2 065 554 (AKZO NV) 1.Juli 1981 siehe Seite 1, Zeile 107 - Zeile 118; Ansprüche; Abbildung 1 siehe Seite 2, Zeile 67 - Zeile 70 siehe Seite 3, Zeile 74 - Zeile 119 & DE,A,29 50 620 () in der Anmeldung erwähnt | | 1-5,12 |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 8750 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 87-349137 XP002006184 & DD,A,248 157 (VEB VOGTLAND KUNSTL:), 29.Juli 1987 siehe Zusammenfassung | | 1,3 |
| A | DE,A,31 11 340 (BENECKE GMBH J) 28.Januar 1982 siehe Zusammenfassung siehe Seite 7, Absatz 2 | | |
| | J | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | 667 |
| | | | |
| - 9,0 | | | |
| | | | |
| | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT -

Angaben zu Veröffentlichung..., die zur selben Patentfamilie gehören

Interna les Aktenzeichen
PCT/EP 96/00958

| Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|--|-------------------------------|
| DE-A-2746522 | 19-04-79 | KEINE | |
| DE-A-4339677 | 10-11-94 | DE-U- 9306719 WO-A- 9425266 | |
| DE-A-2938679 | 09-04-81 | KEINE | |
| DE-A-3313681 | 25-10-84 | KEINE | |
| GB-A-2065554 | 01-07-81 | DE-A- 2950620 DE-A- 2950669 FR-A,B 2471858 BE-A- 886626 | 02-07-81 26-06-81 |
| DE-A-3111340 | 28-01-82 | DE-A- 3011389 FR-A,B 2478961 GB-A,B 2074091 | 02-10-81 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)